

学校编码: 10384

分类号 密级

学 号: 200425062

UDC

厦门大学硕士学位论文

碱性镀浴中钛基体化学镀铂的研究

Sdudy on Electroless Deposition of Platinum on Titanium Substrates in Alkaline Bath

丁 昊 冬

指导教师姓名: 胡荣宗 教授

吴辉煌 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

提交论文日期: 2007 年 7 月

论文答辩日期: 2007 年 7 月

学位授予单位: 厦 门 大 学

学位授予日期: 2007 年 月

答辩委员会主席:

评 阅 人:

2007 年 7 月

**Study on Electroless Deposition of Platinum on
Titanium Substrates in Alkaline Bath**
**A Dissertation Submitted for the degree of
Master of Science**

**by
Ding Hao-Dong**

**Directed by
Professor Hu Rong-Zong、Wu Hui-Huang**

June 2007

Department of Chemistry , Xiamen University

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师的指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标出。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质和电子版，有权将学位论文用于非盈利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1、保密（ ），在 年解密后适用于本授权书。

2、不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

目 录

摘要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论	1
1.1 钛基镀铂概述及其应用.....	1
1.2 在金属表面镀铂的一些方法.....	3
1.2.1 冶金加工复合铂.....	3
1.2.2 磁控溅射.....	3
1.2.3 化学气相沉积.....	4
1.3 钛基电镀铂工艺.....	4
1.3.1 水溶液电镀铂.....	4
1.3.2 氰化物熔盐镀铂.....	7
1.4 钛基化学镀铂.....	7
1.4.1 化学镀简介.....	7
1.4.2 金属基体化学镀铂.....	9
1.5 本论文的研究目的和主要内容.....	12
参考文献.....	13
第二章 实验仪器及方法.....	16
2.1 实验装置及工艺流程.....	16
2.2 镀液及镀层性能研究方法.....	17
2.3 镀层结构及表面分析方法.....	18
参考文献.....	20
第三章 钛基化学镀铂工艺.....	21
3.1 引言.....	21
3.2 镀浴的选择.....	22

3.3 钛基前处理研究和结果分析	23
3.3.1. 钛材上镀层难于结合的原因分析.....	24
3.3.2 国内外主要钛材镀前清洗工艺.....	24
3.3.3 钛基化学镀铂前处理方法的选择.....	26
3.4 温度对化学镀铂沉积速度的影响	31
3.5 还原剂浓度对化学镀铂诱发过程和沉积速率的影响	32
3.6 盐酸羟胺的浓度对化学镀诱发过程和沉积速率的影响	34
3.7 多孔钛基体化学镀铂	36
3.7.1 多孔钛基化学镀铂前处理及镀浴条件.....	37
3.7.2 多孔钛基化学镀铂表面形貌.....	38
3.8 本章小结	40
参考文献	41
第四章 钛基化学镀铂层后处理及性能结构分析	43
4.1 引言	43
4.2 扫描电镜分析	43
4.3 X 射线衍射分析	45
4.4 X 射线光电子能谱分析	47
4.5 铂镀层的性能以及镀后处理对其的影响	50
4.5.1 铂金属的电催化活性.....	50
4.5.2 钛基化学镀铂电极的电催化活性.....	52
4-6 本章小结	56
参考文献	57
论文总结	59
在学期间发表的论文和专利	60
致谢	61

Contents

Abstract (in chinese).....	I
Abstract.....	III
Chapter 1	
Introduction	1
1.1 The application of the Pt-plated titanium	1
1.2 Some methods of Pt plated on metal material.....	3
1.2.1 Metallurgical Pt plated on metal.....	3
1.2.2 Magnetron sputtering.....	3
1.2.3 Chemical vapour deposition process.....	4
1.3 Electroplating Pt on titanium.....	4
1.3.1 Electroplating Pt on titanium in aqueous solution.....	4
1.3.2 Cyanide electroplating Pt	7
1.4 Electroless Pt on titanium.....	7
1.4.1 Introduction of electroless deposition.....	7
1.4.2 Electroless deposition Pt on metal substrates.....	9
1.5 Innovation and purpose of the study.....	12
Reference.....	13
Chapter 2	
Experimental instruments and method	16
2.1 Experimental instrument and technological process.....	16
2.2 Analytical method of the bath and deposit performance.....	17
2.3 Analytical method of the surface structure of the deposit.....	18
Reference	20
Chapter 3	

Technology of electroless Pt on titanium	21
3.1 Introduction.....	21
3.2 Electroless Pt bath.....	22
3.3 The study of the Ti substrate pretreatment and the result of the SEM analysis.....	23
3.3.1 The reason why adhesion of the deposit is not better.....	24
3.3.2 Cleaning craft of the Ti substrate before plating.....	24
3.3.3 The pretreatment of Ti substrate.....	26
3.4 The effect of temperature on the deposition rate.....	31
3.5 Variation of electroless induction process and deposition rate with different concentration of hydrazine.....	32
3.6 Variation of electroless induction process and deposition rate with different concentration of hydroxylamine hydrochloride.....	35
3.7 Electroless Pt on Ti porous panel.....	36
3.7.1 The pretreatment of Ti porous substrate and the bath condition.....	37
3.7.2 The morphology of Pt-plated Ti porous panel	38
3.8 Conclusion.....	40
Reference.....	41
Chapter 4	
The heat treatment of the Pt deposit and it's structure and performance analysis.....	43
4.1 Introduction.....	43
4.2 SEM analysis.....	43
4.3 XRD analysis.....	45
4.4 XPS analysis.....	47

4.5 Electrochemical catalytic activity of Pt deposit.....	50
4.5.1 Electrochemical catalytic activity of Pt	50
4.5.2 Electrochemical catalytic activity of Pt-plated Ti.....	52
4-6 Conclusion.....	56
Reference.....	57
Conclusions.....	59
Articles published and patent.....	60
Acknowledgement.....	61

摘 要

钛基镀铂已经被广泛应用在航空航天、耐蚀性材料、电解工业、船舶的阴极保护等领域。但对其工艺方面的研究以电镀铂为主，化学镀很少。然而化学镀本身不存在电镀中由于工件几何形状复杂而造成电力线分布不均、均镀能力和深镀能力不足等问题，所以对钛基的化学镀铂研究是必要的。本文在前人工作的基础上，提出把一种碱性化学镀铂浴应用在钛平板和多孔钛板基材的化学镀铂上。通过大量试验对钛基材的镀前处理、化学镀浴各组分的浓度比例、化学镀诱发过程以及镀后的热处理等方面进行了研究，最终在钛基材上获得了结合力良好的镀层，提出了最佳的施镀工艺条件，从而优化了钛基化学镀铂的实际操作过程。

本论文分为四章：

第一章，介绍了钛基镀铂材料的应用以及钛基化学镀铂的意义。重点介绍了几种在金属基材上镀铂的方法以及国内钛基电镀铂工艺成果和国外专利提出的化学镀铂工艺。在此基础上提出了本文的研究内容和意义。

第二章，主要介绍本论文所涉及的研究方法和实验仪器。

第三章，主要提出本文所用的碱性化学镀铂溶液的组成， $\text{p盐}[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2]$ 作主盐，肼作还原剂。通过对钛基材前处理的研究，确定了酸刻蚀、钯活化的方法是适合此镀浴的前处理方案；提出用混合电位法研究钛基化学镀铂诱发过程，并通过考察施镀温度和主盐和还原剂用量比例对沉积速度的影响，确定了主盐和还原剂合适的用量比例和施镀的最佳温度范围，提出了最佳的工艺条件： $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$ 的浓度为 0.5g/L ，还原剂肼的浓度为 12g/L ，盐酸羟胺 5g/L 。温度 $45\sim 50^\circ\text{C}$ 。对多孔钛基化学镀铂的工艺进一步探索，提出超声清洗的方法，实验结果表明本文所述的方法在多孔钛材上可以实现铂的深孔上镀，保证了镀层在基体上的全面覆盖。

第四章主要考察镀后的热处理对镀层性能、结构、表面形貌、与基底的结合力等方面的影响。运用扫描电镜、X射线光电子能谱、X射线衍射以及电化学循环伏安的方法对镀层进行深入研究，结果表明，镀后热处理对改善镀层与钛基底的结合力起着非常重要的作用，经过热处理的镀层与基底的结合力明显优于未处

理的，对比了多孔钛基材和平板钛基材上化学镀铂的电化学催化活性，结果表明平板钛基化学镀铂电极的电化学催化活性较纯铂电极大，多孔钛基材施镀后的电化学催化活性明显高于平板，这说明多孔钛基镀铂比平板钛基镀铂更适合在电解工业或电化学装置中使用。然而如果想得到电化学催化活性较好的镀层，就没有必要进行热处理。

本课题的创新性在于：

1. 建立了以p盐为主盐，肼为还原剂的化学镀铂浴在钛基体上实现化学镀铂的工艺程序，在钛平板以及多孔钛板基体上获得了均一、牢固的铂镀层。
2. 研究了碱性镀浴的组成对钛基化学镀铂的诱发过程和沉积速率的影响机理。
3. 探索了平板及多孔钛基化学镀铂材料的电化学催化性能。

关键词：化学镀铂；钛基体；碱性镀浴；混合电位；热处理；

Abstract

The platinum-plated titanium is already widely applied in aviation, corrosion-resistance material, electrolytic industry, ship negative electrode protection and so on. However, the technology about platinum plating on titanium gives first place to electroplating, and reports about electroless plating are very few. However, there many disadvantages which don't exist in electroless plating in electroplating. For example ,electric field line is not distributed symmetrically, and the capability of uniform and deep depositing is not enough. So it is very necessary to develop electroless plating platinum. In this dissertation, a kind of alkaline bath is applied in electroless plating platinum on titanium panel and porous panel. Based upon numerous experiments, various technical aspects are studied, such as the pretreatment of the titanium base, the concentration proportion among the bath components, the inductive process of electroless deposition and the heat treatment after deposition. Finally, adherent and uniform layer of platinum is deposited on titanium substrate successfully.

There are four parts in the dissertation:

In chapter 1, the application of platinum-plated titanium material and the significance of the electroless plating platinum on titanium are introduced. Some methods of platinum deposition on metal substrates, national electroplating platinum on titanium and some methods of electroless plating platinum on titanium substrate in foreign patents are evaluated. The innovation and primary coverage are showed.

In chapter 2, the study methods and experimental instruments which are involved are introduced.

In chapter 3, the electroless plating platinum bath in this dissertation is showed., using p salt $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2]$ as main deposition metal salt and hydrazine as primary reducing agent. The pretreatment method of titanium substrates is studied, and the result shows that the method which is adapted to the alkaline bath is as follow: titanium substrate is etched in $\text{HCl-H}_2\text{SO}_4$ solutions to enhance the roughness and

then dipped in the palladium chloride (0.1g/L) for activation. Mixed potential method is used to study the induction process, and the effect the working temperature and the concentration proportion among the bath components on the deposition rate are discussed, so the optimum technological conditions is: the bath consisted of $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$ (0.5g/L), hydrazine (12g/L), hydroxylamine hydrochloride (5g/L), and the working temperature is 45~50°C. The method of electroless deposition platinum on porous titanium substrates is explored, and the ultrasonic cleaning method is suggested. The result of experiments show that the technological conditions in this dissertation could realize electroless deposition platinum on the surface of micropore in Ti substrate, so that it can ensure the over-all covering.

In the chapter 4, The influence of heat treatment on the morphology , structure, composition distribution of the platinum deposits and plating adhesion are demonstrated. The platinum deposition is extensively studied by various electrochemical methods and modern surface analytical techniques, such as scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and cyclic voltammetry (CV). The result shows that heat treatment plays a very important role in enhancing plating adhesion. The plating adhesion of annealed deposit is better than as-plated deposit. When the electrochemical catalytic activity is regarded, the platinum-plated titanium panel is better than pure platinum electrode, and the platinum-plated titanium porous panel is better than platinum-plated titanium panel. It can be conclude that the platinum-plated titanium porous panel is more suitable to used in electrochemical instrument. However, if higher electrochemical catalytic activity is desired, heat treatment is unnecessary.

The innovation of the study is as follows:

1. technological process of electroless deposition of platinum on titanium substrates in alkaline bath, using p salt $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2]$ as main deposition metal salt and hydrazine as primary reducing agent, is presented. Adherent and uniform layer of platinum is obtained on titanium substrate.
2. The effect of bath composition on induction process and deposition rate of

electroless plating platinum on Ti substrate is demonstrated.

3. The electrochemical catalytic activity of the platinum-plated Ti panel and porous panel is explored.

Keywords: Electroless platinum deposition; Ti substrate; Alkaline bath; Mixed potential; Heat treatment

厦门大学博硕士论文摘要库

第一章 绪论

1.1 钛基镀铂概述及其应用

钛具有良好的耐蚀性,较高的机械强度和较小的质量密度,因此被广泛应用于航空航天以及化学工业并日益成为一种不可缺少的材料。然而钛表面的耐磨性差,接触电阻高,钎焊性差,在某些介质或高温下钛的耐蚀性也变差,使其应用受到一定的限制。在钛上镀铂可以克服以上缺点^[1-3]。铂镀层硬度高电阻小,可钎焊,铂钛阳极在电解工业、船舶的阴极保护、有机物的电化学合成等行业中受到广泛应用。

铂具有优良的耐蚀性、导电性和催化活性,是一种理想的不溶性阳极,但铂的机械强度低,而且价格贵,在工业上直接使用经济上不合算。而钛是一种活性金属,选用钛作为基体,在其上镀铂,制成铂钛电极,即使阳极表面有孔,在孔处也不会发生腐蚀,因为当它作为阳极通电时,孔下的基体将自动的将其身的氧化膜随机填充^[4]。所以钛上镀铂则能发挥基体本身和铂镀层的优点,克服其缺点,张玉萍^[5]等已经通过电镀的方法在钛基底上镀铂,应用于不溶性阳极,此外还有许多报道钛镀铂材料作为不溶性阳极,并应用于电解工业^[6-9]。

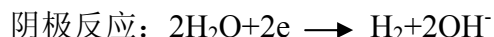
(1) 镀铂钛阳极在阴极保护中的应用

镀铂钛阳极是海水、淡水和土壤中工程结构防护的理想阳极材料,它们在我国的应用只有十余年的历史,与国外存在明显的差距。近些年来,我国的阴极保护工业有了长足的发展,应用在不断扩大。目前已在船舰、码头工程、滨海电厂循环水冷系统和冷凝器系统、地下和水管线、电缆及油田采油装置等方面得到应用^[10, 11]。

镀铂钛阳极一般推荐在海水中使用。海水中铂的消耗速率为 $6\text{mg}/(\text{A}\cdot\text{a})$ ^[12],在土壤中使用时铂的消耗速率增大,最高可达 $175\sim 200\text{mg}/(\text{A}\cdot\text{a})$ ^[13],这是因为在土壤中使用时,镀铂阳极表面是析氧或氯氧共析,析氧造成的强酸性环境可加速铂的溶解。在土壤中使用镀铂阳极时,均需采用碳质回填料,且须接触紧密,目的是减少在铂阳极表面直接发生电化学反应。由于铂阳极价格较贵,在土壤中消耗速率大,而且接地电阻随时间延长逐渐增大,所以铂阳极在土壤中使用不如高

硅铸铁和石墨阳极用的广泛。

张玉萍^[14]等报道了电镀铂钛电极作为海水中阴极保护用的阳极。阴极保护是依靠外加直流电流或牺牲阳极使被保护的金属成为阴极,从而减轻或消除金属的腐蚀。海水是一种溶有多种盐类的复杂溶液,因此,电极反应十分复杂,有阳极反应、阴极反应和溶液中反应^[15]



另外,在阳极上还存在析氧反应和Mn等离子的氧化还原反应,而且反应生成的氯气和水又生成次氯酸和盐酸,导致阳极表面酸度升高,加速了阳极的失效过程,这就是普通电极在海水中作阳极寿命短的原因。使用镀铂钛电极,即使阳极表面有孔,在孔处也不会发生腐蚀,适合在海水中使用^[16-17]。

(2) 镀铂钛阳极在电析金属中作不溶性阳极的应用

在电析金属中不溶性阳极多采用铅基阳极,铅基阳极虽然耐腐蚀,导电性好,但电解时会微量溶解,此外,比重大,机械强度低,给结构设计带来困难。镀铂钛电极在铬、金的电镀中作不溶性阳极使用,性能优良。用于镀铬时,镀铂钛电极的腐蚀率远低于铅及铅锡合金阳极^[18],在镀金槽中使用,取代纯金或纯铂做阳极,效果良好,可节约大量的贵金属^[19],此外,在钢板镀锌中也得到了广泛应用。

(3) 电解制取离子水用镀铂钛电极

离子水在日本研究较多,我国目前离子水研究也比较活跃,生产的酸性离子水广泛用于消毒、灭菌,碱性离子水则作为饮用水。选用镀铂钛电极作为离子水机的阴极或阳极,可以经常改变电极的极性,即可增加电极的使用寿命,又可清除电极表面的污染物,保证离子水的质量,而且,和其它电极(不锈钢电极,钛基金属氧化物涂层电极等)相比,离子水pH值变化较大,酸性水值达4.32,碱性水达9.92^[20]。

(4) 其它应用

镀铂钛电极也广泛应用于过氧化氢,高氯酸盐及次氯酸盐的电解化学制备,

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库